

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-316179

(43)Date of publication of application : 13.11.2001

(51)Int.Cl. C04B 35/49
H01L 41/187

(21)Application number : 2000-133066

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 02.05.2000

(72)Inventor : KOSEKI KENJI

(54) PIEZOELECTRIC CERAMIC COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a piezoelectric ceramic composition having high piezoelectro striction constant, excellent in mechanical strength, especially suitable for a piezoelectric effect applied electric parts for an actuator.

SOLUTION: The piezoelectric ceramic composition is characterized in that the composition formula is represented by $Pbx Bay Srz [(B3+1/2B5+1/2) a Tib Zrc]O3$, $0.93 \leq x \leq 0.97$, $0.02 \leq z \leq 0.06$, $0.02 \leq a \leq 0.04$, $0.43 \leq b \leq 0.47$, $0.47, 0.5075 \leq c \leq 0.55$, (wherein $a+b+c=1.00$, $0.97 \leq (x+y+z) < 1.005$), the ingredient of $B3+$ is one kind of Sb, Bi, and La, and principal ingredient of $B5+$ is one kind of Nb, and Ta.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

TEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-316179

(P2001-316179A)

(43) 公開日 平成13年11月13日 (2001.11.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 4 B 35/49		C 0 4 B 35/49	K 4 G 0 3 1
			H
			L
H 0 1 L 41/187		H 0 1 L 41/18	1 0 1 E
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-133066 (P2000-133066)

(22) 出願日 平成12年5月2日 (2000.5.2)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケー株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 小関 健二

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(74) 代理人 100083297

弁理士 山谷 晴雄 (外2名)

Fターム (参考) 4G031 A4G05 A4G06 A4G09 A4I1 A4I2

A4I4 A4I5 A432 A434 A435

B4I0

(54) 【発明の名称】 圧電磁器組成物

(57) 【要約】

【課題】 高い圧電歪定数を有し、機械的強度に優れ、特にアクチュエータ用圧電応用電子部品に好適な圧電磁器組成物を提供すること。

【解決手段】 圧電磁器組成物において、組成式が $Pbx \cdot Bay \cdot Srz \{ (B''_{1/2} \cdot B''_{1/2}) a \cdot T : b \cdot Zrc \} O_3$ で表され、 $0.93 \leq x \leq 0.97$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.06$ 、 $0.02 \leq a \leq 0.04$ 、 $0.43 \leq b \leq 0.47$ 、 $0.5075 \leq c \leq 0.55$ (但し $a+b+c=1.00$ で、 $0.97 \leq (x+y+z) < 1.005$) であり、 B'' 成分として Sb 、 Bi 、 La のうち一種、 B'' 成分として Nb 、 Ta のうち一種を主成分としたことを特徴とする。

(2)

特開2001-316179

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】組成式が $Pb_x \cdot Ba_y \cdot Sr_z \cdot (B''_{1/2} \cdot B''_{1/2}) \cdot a \cdot Ti_b \cdot Zr_c \cdot O_2$ で表され、 $0.93 \leq x \leq 0.97$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.06$ 、 $0.02 \leq a \leq 0.04$ 、 $0.43 \leq b \leq 0.47$ 、 $0.5075 \leq c \leq 0.55$ （但し $a+b+c=1.00$ で、 $0.97 \leq (x+y+z) < 1.005$ ）であり、

B'' 成分として Sb 、 Bi 、 La のうち一種、 B'' 成分として Nb 、 Ta のうち一種を主成分としたことを特徴とする圧電器組成物。

【請求項2】前記組成式において、前記 $(B''_{1/2} \cdot B''_{1/2})$ は、 $(Sb_{1/2} \cdot Nb_{1/2})$ 、 $(Bi_{1/2} \cdot Nb_{1/2})$ 、 $(La_{1/2} \cdot Nb_{1/2})$ 、 $(Sb_{1/2} \cdot Ta_{1/2})$ のいずれかであり、Aサイト成分 $(x+y+z)$ と、Bサイト成分 $(a+b+c)$ の比(A/B比)が $0.97 \sim 0.99$ の範囲にあることを特徴とする請求項1記載の圧電器組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はチタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする圧電器組成物に係り、高い圧電定数を有し、機械的強度に優れ、特にアクチュエータ用圧電応用電子部品に好適な圧電器組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、アクチュエータ用圧電応用電子部品に用いられる圧電器組成物としては、 $PbTiO_3$ 、 $PbZrO_3$ を主成分とした組成に、添加物として、例えば Sb_2O_3 、 Nb_2O_5 、 WO_3 などを僅かに添加したものが知られている。

【0003】また Pb の一部を Ba 、 Sr 、 Ca 、 La で置換したものや、第三成分として $Pb(Mg_{1/2} \cdot Nb_{1/2})O_3$ 、 $Pb(Mg_{1/2} \cdot Nb_{1/2})O_3$ などで一部置換して複合ペロブスカイト化合物化したものが知られている。

【0004】更に、現在知られている圧電器組成物の結晶粒径が比較的大きく、 $2.5 \mu m \sim 4.0 \mu m$ のものが一般的に知られている。しかし、特にアクチュエータ用途として結晶粒径が大きいと機械的強度が弱く、素子の振動で圧電応用電子部品の破損が発生することが知られている（特願平11-264741号）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで従来より知られている圧電器組成物は、結晶粒径を小さくするために、原料粉の粒径を小さくし、更に、焼成温度を下げて調整する方法が一般的に実施されているが、圧電特性が低いという問題があった。またこの圧電特性の低いという問題を添加物の種類等で解決しようとする試みもされているが、添加物の作用で主粒子の表面に不要な結

2

晶粒界成分が増加し、焼結体強度や弾性振動体性能を劣化せしめ、製品の信頼性に問題が発生する。

【0006】そこで本発明の目的は、圧電特性や焼結性を損なうことなく、結晶粒径を小さくし、過酷な条件で使用されても、高信頼性の、例えば圧電アクチュエータの如き圧電応用製品を得ることができる圧電器組成物を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明では、組成式が $Pb_x \cdot Ba_y \cdot Sr_z \cdot (B''_{1/2} \cdot B''_{1/2}) \cdot a \cdot Ti_b \cdot Zr_c \cdot O_2$ で表され、 $0.93 \leq x \leq 0.97$ 、 $0.02 \leq z \leq 0.06$ 、 $0.02 \leq a \leq 0.04$ 、 $0.43 \leq b \leq 0.47$ 、 $0.5075 \leq c \leq 0.55$ （但し $a+b+c=1.00$ で、 $0.97 \leq (x+y+z) < 1.005$ ）であり、 B'' 成分として Sb 、 Bi 、 La のうち一種、 B'' 成分として Nb 、 Ta のうち一種を主成分とした圧電器組成物である。

【0008】また、前記組成式において、 $(B''_{1/2} \cdot B''_{1/2})$ を、 $(Sb_{1/2} \cdot Nb_{1/2})$ 、 $(Bi_{1/2} \cdot Nb_{1/2})$ 、 $(La_{1/2} \cdot Nb_{1/2})$ 、 $(Sb_{1/2} \cdot Ta_{1/2})$ のいずれかであり、Aサイト成分 $(x+y+z)$ と、Bサイト成分 $(a+b+c)$ の比(A/B比)が $0.97 \sim 0.99$ の範囲とするものである。

【0009】これにより、圧電定数の大きい、結晶粒径の小さい、素体の抗折強度の大きい圧電器組成物を提供することができる。

【0010】また過酷な条件で使用しても、高信頼性の、圧電アクチュエータの如き圧電応用製品を提供することができる。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の実施例について説明する。出発原料として高純度（99.5%以上）な PbO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CoO 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 Sb_2O_3 、 Bi_2O_3 、 La_2O_3 、 WO_3 、 $BaCO_3$ 、 $SrCO_3$ を用い、焼成後の成分が表1に示す所定の組成になるように秤量し、ボールミルにて湿式混合を行った。それから混合粉を空気中にて $850^\circ C$ の温度で仮焼成した後、ボールミルにて湿式粉碎した。

【0012】次に、このようにして得られた粉末に有機バインダーを加え造粒を行い、 $3000 kg/cm^2$ の圧力で直径 $16.5 mm$ の円板に成形した。そしてこの成形体を空気雰囲気中で $1150^\circ C$ の温度で焼成した。

【0013】このようにして得られた焼結体を厚さ $0.6 mm$ に研磨した後、得られた素子の両面に銀の焼付電極を形成後、直径 $14.3 mm$ に外周加工した。そしてこの試料に $120^\circ C$ の絶縁油中で、電圧 $3 kV/mm$ 、30分の条件で分極処理を行った。

【0014】そして得られた評価用素子をインピーダン

(3)

特開2001-316179

3

4

スナライザーにより共振容量(C)、共振周波数(fr)、反共振周波数(fa)を測定した。この測定結果をもとに電気機械結合係数(kr)、比誘電率(ϵ_s)、圧電定数(D_{31})を日本電子材料工業会標準規*

* 格(EMAS-6100)に準拠して計算より求めた。

【0015】得られた結果を表1に示す。

【0016】

【表1】

試料 No.	組成 (mol)	X	Y	Z	w	TIO ₂ 量	ZrO ₂ 量	c	A/B	k _r (%)	D ₃₁ (10 ⁻¹¹ C/m)	機械特性		
												圧縮強度 (MPa)	引張強度 (MPa)	圧縮変形率 (%)
1 (比較例)	50:50:0:0	0.00	0	0.04	0.04	0.000	0.000	0.000	1.00	79	290.4	2.4	2.4	8.7
2 (比較例)	50:50:0:0	0.00	0	0.04	0.04	0.000	0.000	0.000	1.00	80	290.4	2.4	2.4	8.5
3 (比較例)	50:50:0:0	0.00	0	0.04	0.04	0.000	0.000	0.000	1.00	80	290.4	2.4	2.4	8.5
4 (比較例)	50:50:0:0	0.00	0	0.04	0.04	0.000	0.000	0.000	1.00	80	290.4	2.4	2.4	8.5
5 (本発明)	50:50:0:0	0.00	0	0.04	0.04	0.000	0.000	0.000	1.00	80	290.4	2.4	2.4	8.5
6 (本発明)	50:50:0:0	0.00	0	0.04	0.04	0.000	0.000	0.000	1.00	80	290.4	2.4	2.4	8.5
7 (本発明)	50:50:0:0	0.00	0	0.04	0.04	0.000	0.000	0.000	1.00	80	290.4	2.4	2.4	8.5
8 (本発明)	50:50:0:0	0.00	0	0.04	0.04	0.000	0.000	0.000	1.00	80	290.4	2.4	2.4	8.5
9 (本発明)	50:50:0:0	0.00	0	0.04	0.04	0.000	0.000	0.000	1.00	80	290.4	2.4	2.4	8.5
10 (本発明)	50:50:0:0	0.00	0	0.04	0.04	0.000	0.000	0.000	1.00	80	290.4	2.4	2.4	8.5
11 (本発明)	50:50:0:0	0.00	0	0.04	0.04	0.000	0.000	0.000	1.00	80	290.4	2.4	2.4	8.5
12 (本発明)	50:50:0:0	0.00	0	0.04	0.04	0.000	0.000	0.000	1.00	80	290.4	2.4	2.4	8.5
13 (本発明)	50:50:0:0	0.00	0	0.04	0.04	0.000	0.000	0.000	1.00	80	290.4	2.4	2.4	8.5
14 (本発明)	50:50:0:0	0.00	0	0.04	0.04	0.000	0.000	0.000	1.00	80	290.4	2.4	2.4	8.5
15 (本発明)	50:50:0:0	0.00	0	0.04	0.04	0.000	0.000	0.000	1.00	80	290.4	2.4	2.4	8.5
16 (本発明)	50:50:0:0	0.00	0	0.04	0.04	0.000	0.000	0.000	1.00	80	290.4	2.4	2.4	8.5
17 (本発明)	50:50:0:0	0.00	0	0.04	0.04	0.000	0.000	0.000	1.00	80	290.4	2.4	2.4	8.5
18 (本発明)	50:50:0:0	0.00	0	0.04	0.04	0.000	0.000	0.000	1.00	80	290.4	2.4	2.4	8.5
19 (本発明)	50:50:0:0	0.00	0	0.04	0.04	0.000	0.000	0.000	1.00	80	290.4	2.4	2.4	8.5
20 (本発明)	50:50:0:0	0.00	0	0.04	0.04	0.000	0.000	0.000	1.00	80	290.4	2.4	2.4	8.5
21 (本発明)	50:50:0:0	0.00	0	0.04	0.04	0.000	0.000	0.000	1.00	80	290.4	2.4	2.4	8.5
22 (本発明)	50:50:0:0	0.00	0	0.04	0.04	0.000	0.000	0.000	1.00	80	290.4	2.4	2.4	8.5

【0017】又、図1～図5により、圧電素子の結晶粒子径(Gs)を走査型顕微鏡により計測した写真を示す。

【0018】図1は表1における試料番号No. 1の従来例を示し、図2は同じく試料No. 2の比較例を示し、図3は同じく試料No. 5の本発明の実施例を示し、図4は同じく試料No. 7の本発明の実施例を示し、図5は同じく試料No. 8の本発明の実施例を示す。表1の各試料についてその結晶粒子径を測定した。

【0019】本発明の圧電素子組成物では、更に日本工業規格JIS 1601-1981によった3点曲げ強

度試験により機械的強度の評価を行った。すなわち図6に示す如く、長さL=15mm、幅W=5mm、厚さt=1.5mmの試験片1を作成し、これをスパンl=10mmの支点上に置き、この支点間の中心に荷重を徐々に連続的に増加して、試験片1が破壊したときの最大荷重をP(kgf)とすると、その抗折強度 σ を次式 $\sigma = 3Pl / 2wt^2$ (kgf/mm²)により算出し、表1に示す値を得た。

【0020】本発明では、圧電定数D₃₁の値を高いレベルとし、結晶粒子径を小さくし、素子の抗折強度を向上させるものであって、積層アクチュエータ用素子として

(4)

特開2001-316179

5

の圧電歪定数 D_{31} が 160×10^{-12} m/v以上であり、更に抗折強度が 10.0 kg/mm^2 以上を確保しないと、積層型圧電アクチュエータ電子部品としては十分な変位が得られなかったり、製造上、あるいは動作中に割れ・欠け等が発生し、信頼性に問題が発生すること、また電気機械結合係数 k_r が70%未満であると十分な値の圧電歪定数 D_{31} を確保することができないこと、等を解決する。

【0021】表1より明かなように、試料番号No. 1の従来例及びNo. 2に示す如く、従来例の場合あるいは a が0.02モル未満の場合は、抗折強度が弱い。しかし a が0.02モル以上の場合には試料No. 5、No. 6に示す如く、抗折強度が 10.0 kg/mm^2 以上と大きいことがわかる。

【0022】 a が0.04モルを超えると、試料No. 9に示す如く、電気機械結合係数 k_r 及び圧電歪定数 D_{31} がそれぞれ70%未満、 160×10^{-12} m/v（以下160という）未満と小さいことがわかる。

【0023】 b が0.43モル未満の場合、試料No. 16に示す如く、電気機械結合係数 k_r 及び圧電歪定数 D_{31} がそれぞれ70%、160未満と小さいことがわかる。

【0024】 b が0.47モルを超えると、試料No. 13に示す如く、電気機械結合係数 k_r 及び圧電歪定数 D_{31} がそれぞれ70%、160未満と小さい値である。

【0025】 c が0.5075モル未満の場合、試料No. 13に示す如く、電気機械結合係数 k_r 及び圧電歪定数 D_{31} がそれぞれ70%、160未満と小さいことがわかる。

【0026】 c が0.55モルを超えると、試料No. 10に示す如く、電気機械結合係数 k_r 及び圧電歪定数 D_{31} がそれぞれ70%、160未満と小さいことがわかる。

【0027】 x が0.93モル未満の場合、試料No. 3に示す如く、電気機械結合係数 k_r 及び圧電歪定数 D_{31} がそれぞれ70%、160未満と小さいことがわかる。

【0028】 x が0.97モルを超えると、試料No. 4に示す如く、電気機械結合係数 k_r 及び圧電歪定数 D_{31} がそれぞれ70%、160未満と小さいことがわかる。

【0029】 z が0.02モル未満の場合、試料No. 4に示す如く、電気機械結合係数 k_r 及び圧電歪定数 D_{31} がそれぞれ70%、160未満と小さいことがわかる。

【0030】 z が0.06モルを超えると、試料No. 3に示す如く、電気機械結合係数 k_r 及び圧電歪定数 D_{31} がそれぞれ70%、160未満と小さいことがわかる。

【0031】そして A/B が0.97モル未満の場合、

6

試料No. 21に示す如く、電気機械結合係数 k_r 及び圧電歪定数 D_{31} がそれぞれ70%、160未満と小さいことがわかる。

【0032】 A/B が0.99モルを超えると、試料No. 22に示す如く、電気機械結合係数 k_r 及び圧電歪定数 D_{31} がそれぞれ70%、160未満と小さいことがわかる。

【0033】 (B''_{111}, B''_{112}) において、 B'' を B_i 又は L_a で置換しても、試料No. 18、No. 19に示す如く、電気機械結合係数 k_r 及び圧電歪定数 D_{31} が70%、160以上と大きく、抗折強度が 10.0 kg/mm^2 以上の大きな、十分な特性のものが得られる。

【0034】更に B'' を T_a に置換しても、試料No. 15に示す如く、電気機械結合係数 k_r 及び圧電歪定数 D_{31} が70%、160以上と大きく、抗折強度が 10.0 kg/mm^2 以上の大きな、十分な特性のものが得られる。

【0035】このように、本発明により、過酷な条件で使用しても、例えば圧電アクチュエータのような、高信頼性の圧電歪応用製品を製造することができる。しかも本発明により、圧電素体用として大きく変位するアクチュエータや、薄小小型である積層型圧電素体として破損や欠けなどの発生しない圧電電子部品が製品化でき小型で高信頼性で低コストの圧電部品が提供できる。

【0036】

【発明の効果】本発明により下記の効果を奏することができる。

【0037】電気機械結合係数 k_r や圧電歪定数 D_{31} 等の圧電特性の良好な、結晶粒径の小さい、素体の抗折強度の大きい圧電素体組成物を提供することができる。

【0038】過酷な条件で使用しても高信頼性の圧電歪応用製品を製造提供することができる。圧電素体用として大きく変位するアクチュエータや、薄小小型である積層型圧電素体として破損・欠けなどの発生しない圧電電子部品が製品化でき、小型で高信頼性、低コストの圧電部品を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来例の圧電素体の電子顕微鏡写真である。

【図2】試料No. 2の圧電素体の電子顕微鏡写真である。

【図3】試料No. 5の圧電素体の電子顕微鏡写真である。

【図4】試料No. 7の圧電素体の電子顕微鏡写真である。

【図5】試料No. 8の圧電素体の電子顕微鏡写真である。

【図6】3点曲げ強度試験説明図である。

(5)

特開2001-316179

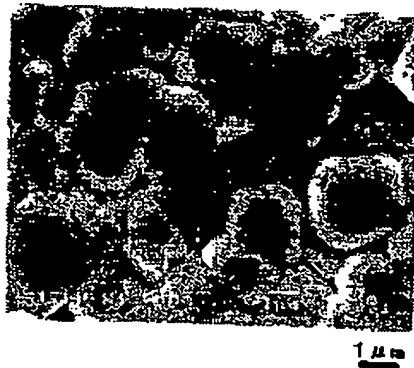
8

【符号の説明】

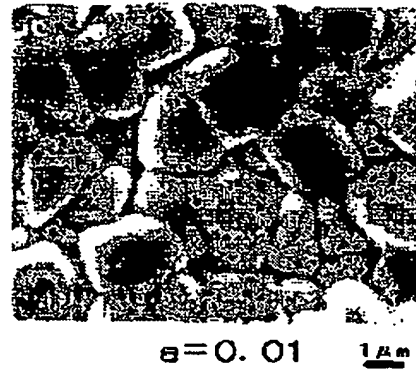
7

* * 1 試験片

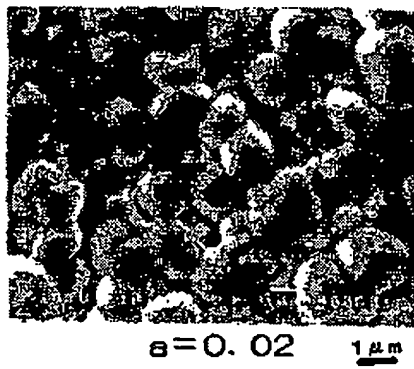
【図1】



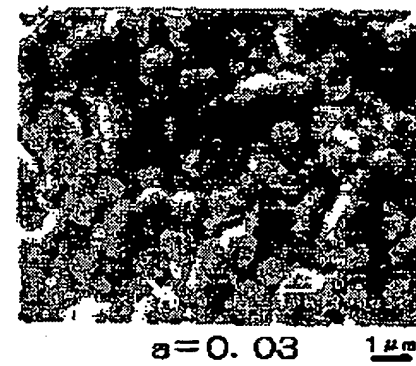
【図2】



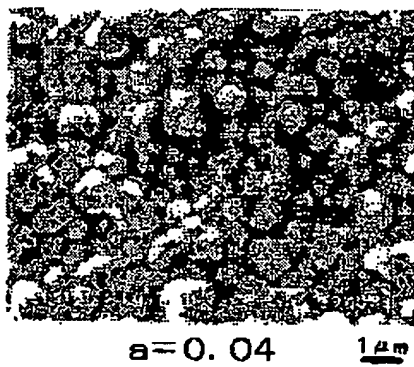
【図3】



【図4】



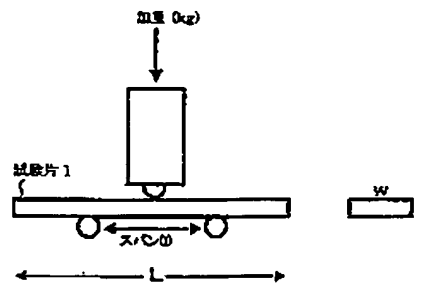
【図5】



(5)

特開2001-316179

【図6】



試験片の寸法 $L = 15 \text{ mm}$
 $W = 5 \text{ mm}$
 $t = 1.5 \text{ mm}$
 スパン $L = 10 \text{ mm}$

試験片が破壊したときの最大荷重を $P \text{ (kgf)}$ とすると
 抗折強度 $\sigma = 3Pl / 2bt^2 \text{ (kgf/mm}^2\text{)}$

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.